



УДК 624.9

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПИРОЛИЗА  
ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ****THE KINETICS PARAMETERS OF SOLID FUEL  
PYROLYSIS**

**Хасанов Руслан Рустамович**, магистрант каф. «Тепловые электрические станции», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. E-mail: hasanovruslan@mail.ru, Тел.: +7(929)217-86-12

**Данилова Дарья Александровна**, бакалавр каф. «Тепловые электрические станции», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. E-mail: dasha\_546\_danilova@mail.ru, Тел.: +7(904)160-33-20

**Худякова Галина Ивановна**, канд. техн. наук, старший преподаватель каф. «Тепловые электрические станции», Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. E-mail: uge87@mail.ru, Тел.: +7(904)989-32-16

**Khasanov Ruslan Rustamovich**, Master student, Department «Thermal power plants», Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, 620002, Mira street, 19, Ekaterinburg, Russia. E-mail: hasanovruslan@mail.ru, Ph.: +7(929)217-86-12

**Danilova Daria Aleksandrovna**, bachelor, Department «Thermal power plants», Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, 620002, Mira street, 19, Ekaterinburg, Russia. E-mail: dasha\_546\_danilova@mail.ru, Ph.: +7(904)160-33-20

**Khudyakova Galina Ivanovna**, Candidate of Technical Sciences, Senior Lecturer Department «Thermal power plants», Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin, 620002, Mira str., 19, Ekaterinburg, Russia. E-mail: uge87@mail.ru, Ph.: +7(904)989-32-16

**Аннотация:** В работе приведены характеристики твердых топлив таких как: торф, бурый уголь, кузнецкий уголь и антрацит. Описаны физико-математические модели процесса конверсии топлива. Рассчитаны кинетические параметры конверсии выхода летучих 4 видов топлив при неизотермическом разогреве в инертной среде по двум физико-математическим моделям.

**Abstract:** The paper presents the characteristics of solid fuels such as peat, brown coal, Kuznetsk coal and anthracite. Physical-mathematical models of the fuel conversion process are described. The conversion kinetic parameters of the volatile yield of four fuels with non isothermal heating in inert atmosphere are calculated from two physic-mathematical models.

**Ключевые слова:** пиролиз; уголь; торф; антрацит; выход летучих; конверсия; твердое топливо.

**Key words:** pyrolysis; coal; peat; anthracite; the yield of volatile; conversion; solid fuels.

Пиролиз – это термическое разложение органических и неорганических соединений при недостатке или отсутствии окислителя. Процесс термического пиролиза распространен в современной промышленности при химической переработке нефти и газа. Процесс пиролиза – это множество элементарных реакций, протекающих последовательно или параллельно.

Прикладные и теоретические исследования пиролиза твердых топлив активно развиваются на протяжении последних десятилетий в Великобритании, США, Индии и других странах мира.[1]

Пиролиз представляет собой один из эффективных процессов термохимической переработки органических соединений, который происходит при повышенных температурах без участия кислорода – это основной способ получения низкомолекулярных ненасыщенных углеводородов - олефинов (алкенов) - этилена и пропилена

Процесс термического разложения углеводородов, состоящий из многих элементарных реакций, которые протекают одновременно и последовательно, условно можно разделить на две последовательные реакции. На первой стадии протекают первичные реакции термического расщепления алканов и циклоалканов с

образованием олефинов, диолефинов и алканов с меньшим, чем у исходных углеводородов или равным числом атомов углерода, а также водорода. На второй стадии образовавшиеся олефины и диолефины подвергаются реакциям дегидрирования, дальнейшего расщепления и конденсации с образованием циклических ненасыщенных (циклополиенов) и ароматических углеводородов. В дальнейшем ходе реакции получают все более сложные многоядерные ароматические углеводороды, что в конечном итоге приводит к образованию твердой пленки углерода, так называемого, пиролизного кокса. Последний может образоваться и при прямом разложении углеводородов на углерод и водород. В промышленных условиях осуществления процесса пиролиза (давление, близкое к атмосферному, и температура порядка 1000-1150 К)

Пиролиз древесины это разложение древесины при ее нагревании до температуры 450 °С без доступа кислорода. В результате данного процесса образуются газообразные и жидкие (в том числе древесная смола) продукты, а также твердый остаток - древесный уголь. Пиролиз древесины это экзотермический процесс, при котором образуется довольно большое количество теплоты (около 1150кДж/кг).

Состав летучих пиролиз древесины варьируется в зависимости от температуры и скорости разогрева, составляет в основном CO<sub>2</sub> до 50 %, CO до 30 %, до 15 % метана, порядка 2 % водорода и углеводороды до 4 %. При этом получаемый газ имеет теплоту сгорания до 15 МДж/м<sup>3</sup>. Одна из особенностей это замена традиционных энергоносителей на топлива, полученные с помощью пиролиза из биомассы, что дает возможность снижения выбросов парниковых газов и других вредных веществ в окружающую среду.

Отличие пиролиза торфяного сырья от древесного заключается в повышенном выходе смол и некоторого количества углеводородных соединений высокого порядка (например, этан), и уровня температур от 700 до 1000 °С. Процесс пиролиза торфа называется также газификацией или газогенерацией. Данный процесс происходит при температуре от 800 до 1300 °С. В результате данного процесса, происходящего в топочных устройствах, ограничивающих приток воздуха извне можно получить такие вещества как: монооксид углерода; метиловый газ; H<sub>2</sub>; CH<sub>4</sub>. Пиролиз торфа практически безотходная процедура, которая не сопровождается загрязнением окружающей среды. Таким образом, использование торфяного газа в целях отопления позволит сократить выброс в земную атмосферу более вредных веществ, образующихся в результате горения иных видов топлива. Кроме

того, вместе с торфом можно подвергать переработке и отходы деревообрабатывающей промышленности, что является крупномасштабным экологическим мероприятием, способствующим выполнению Киотского соглашения.

Процесс пиролиза каменного угля технологически практически не изменился, но появилось новое более эффективное оборудование для термического разложения, в результате совокупности термохимических превращений образуются газообразные, жидкие и твердые продукты. Особенностью процесса является более широкий температурный диапазон, который зависит от вида угля и необходимых конечных продуктов.

Различают низкотемпературный процесс 500-600 °С, так же называемый полукоксование и высокотемпературный при 800-1000 °С.

Основной продукт пиролиза каменного угля это кокс, который применяют в металлургии, в жидкой фазе получается каменноугольная смола (комплексная смесь органических соединений), которая служит сырьем для химической промышленности [2].

Процесс пиролиза твердого топлива может решить задачу получения синтетических жидких топлив, для замены нефтяного сырья при условии очистки продуктов пиролиза от кислорода, азота и соединений серы.

Процесс пиролиза проводят в установках кипящего слоя, в поточных и слоевых установках. Различают процессы и по скорости нагрева быстрый пиролиз 10-200 °С /с и медленный <<1 °С /с. Медленный и сверхмедленный (карбонизация) процессы пиролиза позволяют получить наибольшее количество твёрдого остатка (кокса). При быстром нагреве и умеренных температурах (порядка 500 °С) доминирующим продуктом является жидкость с высокой теплотой сгорания, состоящая из сложных органических соединений и воды [3].

Нами были проанализированы и рассчитаны параметры конверсии четырех твердых топлив. Важным моментом при расчете является задача подбора физико-математической модели процесса конверсии топлива. Независимо от типа исследуемого топлива, параметров эксперимента общее уравнение, описывающее процесс конверсии включает степень конверсии (X), множитель, учитывающий физико-химические свойства частицы и модель превращения частицы f(X), константу скорости k(T), парциальное давление газа-реагента p<sub>г</sub>, порядок реакции n.

$$\frac{dX}{d\tau} = k(T)f(X)p_r^n = k(T)f'(X)(1-X)p_r^n \quad (1)$$

При анализе процесса конверсии главной задачей является выбор модели превращения частицы топлива  $f(X)$ , наиболее достоверно описывающей характер реагирования. Среди множества моделей для угольных частиц обычно выделяют [4, 5, 6] три основных модели конверсии для анализа взаимодействия газа-реагента и твердых топлив.

1. Модель объемного реагирования (volumetric model), называемая так же квазигомогенной, – предполагает протекание реакции во всем объеме частицы при сохранении начального диаметра и изменении плотности и пористости частицы по ходу конверсии.

$$\frac{dX}{d\tau} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}(1-X) \quad (2)$$

2. Модель сжимающейся частицы (grain model) – предполагает, что реакция протекает на поверхности частицы при постепенном уменьшении диаметра. Данную модель называют так же моделью частицы с невзаимодействующим ядром.

$$\frac{dX}{d\tau} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}(1-X)^{2/3} \quad (3)$$

3. Модель хаотически расположенных пор (random pore model) – учитывает внутривещное реагирование и изменение поверхности реагирования в процессе конверсии за счет объединения соседних пор, в этом случае закон реагирования:

$$\frac{dX}{d\tau} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}(1-X)(1-\psi \cdot \ln(1-X))^{1/2} \quad (4)$$

Параметр ( $\psi$ ) отражает исходную пористую структуру непрореагировавшего образца [6]. Процесс горения частиц протекает в гетерогенном режиме, состоит из стадий, которые фактически частично накладываются одна на другую:

- подсушивание топлива и нагревание до температуры начала выхода летучих веществ;
- выделение летучих веществ, их воспламенение и выгорание;
- нагревание кокса до воспламенения;
- выгорание горючих веществ из кокса.

В данной работе получены и проанализированы параметры конверсии выхода летучих на основе моделей 1 и 2 (формулы (2), (3)).

Кинетические характеристики конверсии выхода летучих рассчитываются при исследовании процессов в частицах методом термогравиметрического анализа (ТГА).

Основным рабочим элементом является прибор NETZSCH STA 449 F3, который функционирует в диапазоне температур 25-1250 °C со скоростью разогрева 0-50 K/мин

Начальные параметры исследуемых топлив приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Начальные параметры исследуемых топлив

Топливо	Влажность (W,%)	Выход летучих (V,%)	Зольность (A,%)
Торф	8	57	10
Бурый уголь	5	39	34
Кузнецкий уголь	3	34	28
Антрацит	3	9,5	12

В ходе экспериментов определялись кинетические параметры выхода летучих в неизотермическом режиме, разогрев навески топлива происходил в среде аргона со скоростью 25 K/мин, до температуры 900 C, и изотермической выдержке в течении нескольких минут.

Расчет относительного времени процесса и степени конверсии проведен только для стадии выхода летучих топлив без учета реагирования коксовых остатков.

Определение параметров производилось по скорости убыли массы (рис. 1)

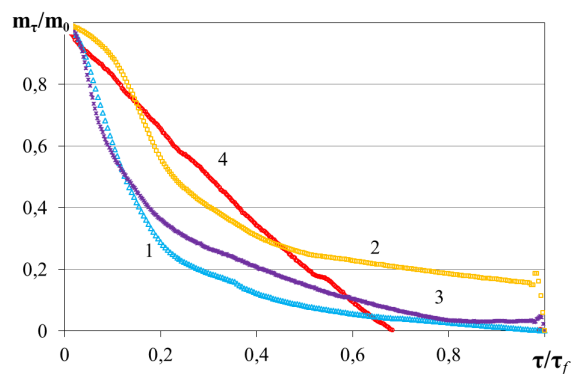


Рис. 1. Скорость убыли массы топлив в зависимости от относительного времени. (1-торф; 2-бурый уголь; 3-кузнецкий уголь; 4-антрацит)

Также для нахождения энергии активации были построены графики зависимости от  $X$  на основе первой физико-математической модели (Рис. 2), и второй модели (Рис. 3).

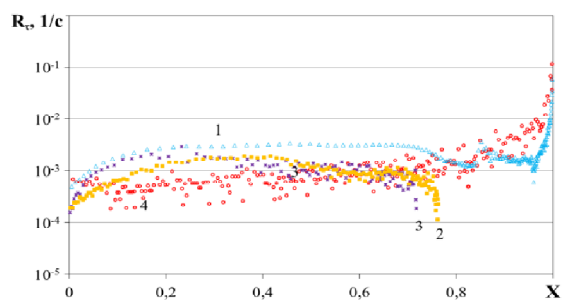


Рис. 2. Зависимость от X для первой модели

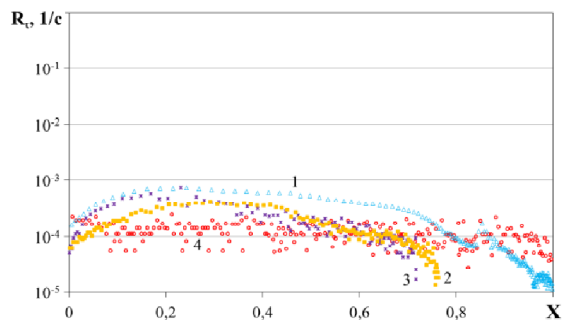


Рис. 3. Зависимость от X для второй модели

В результате проведенных расчетов была рассчитана энергия активации для всех четырех топлив по двум физико-математическим моделям. Выбранный диапазон от  $X=0,2$  до  $0,6$  для первой модели и частично от  $X=0,1$  до  $0,3$  для второй модели. В случае бурого угля диапазон был сокращен до  $0,4$ . На данном диапазоне наблюдается наибольшая скорость выхода летучих. Полученные величины сведены в таблицу 2.

Таблица 2.

## Результаты расчетов энергий активации

Топливо	Модель №1	Модель №2
Торф	6,3	15,8
Бурый уголь	14,4	30,7
Кузнецкий уголь	16,4	18,7
Антрацит	15,3	11,4

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гориславец С. П., Тменов Д. Н., Майоров В. И. Пиролиз углеводородного сырья. 1977 г. 309 с.
2. Солодова Н.Л., Абдуллин А.И. Пиролиз углеводородного сырья. // Учебное пособие; Казань 2008 г. 240 с.
3. Василевич С.В., Дмитриев Г.М., Кожурин В.Н., Малько М.В. Исследование термохимической конверсии биомассы для получения различных видов топлив // г. Кишинёв, 2012 г., 325 с
4. Gomez A. et al. A comprehensive experimental procedure for CO<sub>2</sub> coal gasification: Is there really a maximum reaction rate // Applied Energy. 2010. No. 124. pp. 73-81.
5. Miura K., Silveston P. L. Analysis of Gas-Solid Reactions by Use of a Temperature Programmed Reaction Technique // Energy & Fuels. 1989. Vol. 3. pp. 243-249.
6. Ishida M., Wen C. Y. Comparison of Kinetic and Diffusional Models for Solid-Gas Reactions // AIChE J. 1968. Vol. 14. pp. 311-317.